



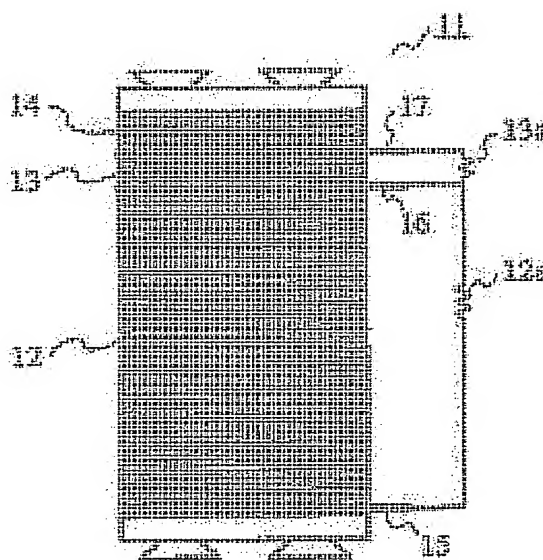
SOLID POLYMER FUEL CELL AND ITS SYSTEM**Publication number:** JP2000113896 (A)**Publication date:** 2000-04-21**Inventor(s):** MAEDA HIDEO; FUKUMOTO HISATOSHI; MITSUTA KENRO**Applicant(s):** MITSUBISHI ELECTRIC CORP**Classification:**

- international: H01M8/00; H01M8/02; H01M8/04; H01M8/06; H01M8/10;
H01M8/24; H01M8/00; H01M8/02; H01M8/04; H01M8/06;
H01M8/10; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/00; H01M8/04;
H01M8/06; H01M8/10

- European: H01M8/06B2; H01M8/06C; H01M8/10B; H01M8/24B2

Application number: JP19980281457 19981002**Priority number(s):** JP19980281457 19981002**Also published as:** JP3440843 (B2) US6329092 (B1)**Abstract of JP 2000113896 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deterioration of the characteristic of a fuel cell due to the poisoning of a catalyst while preventing the deterioration of the power generation efficiency of the fuel cell. **SOLUTION:** This fuel cell is provided with a fuel cell main lamination section 12 laminated with unit cells each arranged with gas diffusing electrodes on both faces of an ion conductive electrolyte film and gas separators feeding the fuel to one electrode and feeding the oxidant gas to the other electrode and an auxiliary lamination section 13 laminated with less numbers of the unit cells and gas separators than those of the main lamination section 12 and having a current passage independent of the main lamination section 12 in sequence.; The fuel and oxidant gas are fed to the main lamination section 12 through the auxiliary lamination section 13, and the load of the auxiliary lamination section 13 is controlled. The load of the auxiliary lamination section 13 is controlled so that the fuel electrode potential of the auxiliary lamination section 13 exceeds the oxidation potential of CO and the voltage per unit cell of the auxiliary lamination section 13 is continuously vibrated.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-113896

(P2000-113896A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	8/00	H 0 1 M	Λ 5 H 0 2 6
	8/04		P 5 H 0 2 7
			T
	8/06	8/06	R
	8/10	8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-281457

(22) 出願日 平成10年10月2日 (1998. 10. 2)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 前田 秀雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 福本 久敏

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外2名)

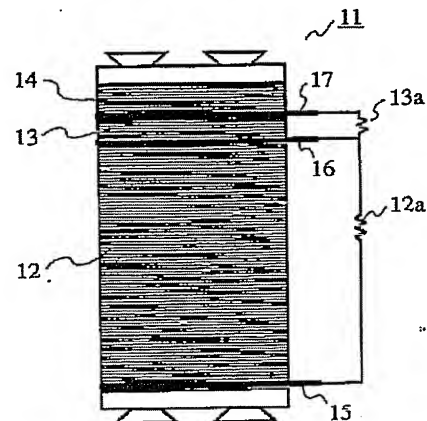
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびそのシステム

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の発電効率の低下を防止しながら触媒の被毒等による特性の低下を防止する。

【解決手段】 イオン伝導性の電解質膜の両面にガス拡散性を有する電極を配した単電池と、該単電池の一方の極に燃料を他方の極に酸化剤ガスを供給するガスセパレータとを順次積層した燃料電池主積層部12、および上記単電池とセパレータの積層数が主積層部より少なく、かつ主積層部から電流経路が独立した副積層部13を有し、燃料および酸化剤ガスを副積層部をってから主積層部に供給するようにしたものにおいて、副積層部の負荷を制御する。さらに、副積層部の燃料極電位がC Oの酸化電位を超えるように副積層部の負荷を制御して副積層部の単電池一層当たりの電圧が継続的に振動するようにした。



- 11 : 燃料電池積層体
- 12 : 主積層部
- 13 : 副積層部
- 12 a, 13 a : 負荷
- 14 : 加湿部
- 15 ~ 17 : 集電板

【特許請求の範囲】

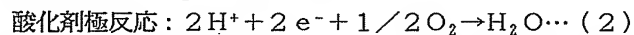
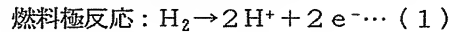
【請求項1】 イオン伝導性の電解質膜の両面にガス拡散性を有する電極を配した単電池と、該単電池の一方の極に燃料を他方の極に酸化剤ガスを供給するガスセパレータとを順次積層した燃料電池主積層部、および上記単電池とセパレータの積層数が上記主積層部より少なく、かつ上記主積層部から電流経路が独立した副積層部を有し、燃料および酸化剤ガスを上記副積層部を通してから上記主積層部に供給するようにしたものにおいて、上記副積層部の負荷を制御することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 副積層部の燃料極電位がCOの酸化電位を超えるように副積層部の負荷を制御して副積層部の単電池一層当たりの電圧が継続的に振動するようにしたことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

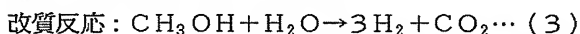
【請求項3】 副積層部の温度を主積層部の温度よりも低くしたことを特徴とする請求項2記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 上記請求項2または3記載の固体高分子型燃料電池の前段に、炭化水素を水素を主成分とする燃料に改質する改質部と空気が供給されることにより燃料中のCOを酸化するCO選択酸化部とを有する改質器を備えた固体高分子型燃料電池システムにおいて、副積層部の電流、副積層部の温度および副積層部の単電池一層当たりの電圧振動数の少なくとも一方から上記副積層部に供給される燃料中のCO濃度を推定し、該CO濃度に応じて上記CO選択酸化部に供給する空気量および選択酸化部の温度の少なくとも一方を制御することを特徴とする固体高分子型燃料電池システム。

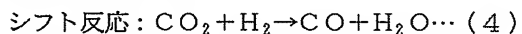
【請求項5】 上記請求項2または3記載の固体高分子



このとき電極上の白金等の触媒が有効に作用すれば、上記式(1)の反応ではほとんど過電圧を生じることなく、スムーズに反応が進行する。一方、燃料に取り扱いが容易なメタノール等の炭化水素を用いる場合には、改質器により、下記式(3)のような反応により水素に改質してから供給することになる。



しかし、次式(4)のシフト反応により、微量のCOが燃料中に混入する。



特に動作温度が低い固体高分子型燃料電池のような電気化学デバイスでは、数十ppmの一酸化炭素(CO)の混入により、触媒が被毒して、燃料極(アノード)反応の過電圧が増大して特性が低下することが問題となっている。

【0004】そこで、COによる被毒の影響を低減するために、従来より数々の工夫がなされてきた。基本的にはCOの被毒の影響が少ない触媒組成の開発と、燃料中

型燃料電池の前段に、炭化水素を水素を主成分とする燃料に改質する改質部と空気が供給されることにより燃料中のCOを酸化するCO選択酸化部とを有する改質器を備えた固体高分子型燃料電池システムにおいて、副積層部の単電池一層当たりの電圧振動数および副積層部の電流の変化並びに副積層部の温度から所定時間後に上記副積層部に供給される燃料中のCO濃度の変化を予測し、該CO濃度の変化に応じて上記CO選択酸化部に供給する空気量および選択酸化部の温度の少なくとも一方を制御することを特徴とする固体高分子型燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的な反応を利用して発電を行う、例えば電気自動車等で使用される固体高分子型燃料電池およびそのシステムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気化学デバイスの典型例である燃料電池は、周知のように、電解質を介して一対の電極を接触させ、この一方の電極に燃料を、他方の電極に酸化剤を供給し、燃料の酸化反応を電池内で電気化学的に起こせることにより化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。燃料電池には、用いられる電解質によりいくつかの型のものがあるが、近年、高出力の得られる燃料電池として、電解質に固体高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池が注目されている。

【0003】燃料電池は、燃料極に水素ガスを、酸化剤極に酸素ガスを供給し、外部回路より電流を取り出すとき、下記のような反応が生じる。

のCOを選択的に除去する方法の開発である。

【0005】触媒組成については、白金とルテニウムの合金(Pt・Ru)を用いた場合は100ppmのCO濃度まで、高特性を維持できるようになったことが報告されている。(「固体高分子型燃料電池用電極触媒のCO被毒特性」第35回電池討論会講演要旨集3D19、p299~300(1994))

【0006】また、燃料中のCOを選択的に除去する方法としては、触媒層中で空気を添加して除去する方法(カナダ特許1,305,212号)、あるいは燃料電池の燃料中に微量の空気を混入する方法(「3次元電極・膜接合方式PEFCの特性評価」第36回電池討論会講演要旨集1C07、p225~226(1995))等の報告がある。このような、空気混入による選択酸化では、燃料中のCOを酸化し、被毒を与えない程度にCO濃度が低減されることが確認されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、触媒組成によ

る改善では、Pt・RuでもCO濃度が高い場合には特性が不安定で、それだけでは被毒対策としてはまだ不十分である。また、空気混入による選択酸化では、同時に大量の水素も燃焼して消費してしまう欠点や空気の主成分である窒素によって燃料ガスが希釈されて特性が低下したり、不活性ガスが滞留して水素ガスが欠乏し、電池部材に腐食が生じたりする欠点があった。また、空気量が少なすぎるとCOが十分に除去できず、燃料の量やCO濃度に応じて空気量を制御することが重要であるが、簡易にCO濃度を把握する方法がなく、制御が困難であった。

【0008】そこで、特開平7-105967号公報には、主たる燃料電池の燃料供給路上にCO除去用の燃料電池を配置し、CO除去用の燃料電池の燃料排出路と主たる燃料電池の燃料供給路を連結した構成の燃料電池が記載されている。水素を主体とする改質ガスはまずCO除去用の燃料電池に供給され、燃料としての水素は前記式(1)の反応により消費されるが、同時にこの燃料に含有されているCOは燃料極の触媒に吸着される。一方、酸化剤極には酸素が供給されることにより前記式(2)の反応が行われるが、その供給圧を調整することによって酸素が電解質膜を透過して反対側の燃料極に到達することができ、燃料極上で次の式(5)の酸化反応が起こり、燃料極に吸着されていた被毒物質であるCOがCO₂として脱離し、除去されるため、主たる燃料電池にはCO除去用燃料電池で吸着除去された後のごく微量のCOしか導入されないというものである。

酸化反応： $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \cdots (5)$

しかしながら、式(5)の酸化反応と同時に燃料中の水素の一部が酸素と反応して消費してしまい発電効率が低下するという問題は依然としてある。また、圧により酸素を透過させるため、余分な動力を必要とするという問題点もあった。

【0009】この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、燃料電池の発電効率の低下を抑制しながら触媒の被毒等による特性の低下を防止することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の構成に係る固体高分子型燃料電池は、イオン伝導性の電解質膜の両面にガス拡散性を有する電極を配した単電池と、該単電池の一方の極に燃料を他方の極に酸化剤ガスを供給するガスセパレータとを順次積層した燃料電池主積層部、および上記単電池とセパレータの積層数が上記主積層部より少なく、かつ上記主積層部から電流経路が独立した副積層部を有し、燃料および酸化剤ガスを上記副積層部を通してから上記主積層部に供給するようにしたものである。上記副積層部の負荷を制御するものである。

【0011】本発明の第2の構成に係る固体高分子型燃料電池は、上記第1の構成に加えて、副積層部の燃料極

電位がCOの酸化電位を超えるように副積層部の負荷を制御して副積層部の単電池一層当たりの電圧が継続的に振動するようにしたものである。

【0012】本発明の第3の構成に係る固体高分子型燃料電池は、上記第2の構成に加えて、副積層部の温度を主積層部の温度よりも低くしたものである。

【0013】本発明の第4の構成に係る固体高分子型燃料電池システムは、上記第2または3の構成による固体高分子型燃料電池の前段に、炭化水素を水素を主成分とする燃料に改質する改質部と空気が供給されることにより燃料中のCOを酸化するCO選択酸化部とを有する改質器を備えた固体高分子型燃料電池システムにおいて、副積層部の電流、副積層部の温度および副積層部の単電池一層当たりの電圧振動数の少なくとも一方から上記副積層部に供給される燃料中のCO濃度を推定し、該CO濃度に応じて上記CO選択酸化部に供給する空気量および選択酸化部の温度の少なくとも一方を制御するものである。

【0014】本発明の第5の構成に係る固体高分子型燃料電池システムは、上記第2または3の構成による固体高分子型燃料電池の前段に、炭化水素を水素を主成分とする燃料に改質する改質部と空気が供給されることにより燃料中のCOを酸化するCO選択酸化部とを有する改質器を備えた固体高分子型燃料電池システムにおいて、副積層部の単電池一層当たりの電圧振動数および副積層部の電流の変化並びに副積層部の温度から所定時間後に上記副積層部に供給される燃料中のCO濃度の変化を予測し、該CO濃度の変化に応じて上記CO選択酸化部に供給する空気量および選択酸化部の温度の少なくとも一方を制御するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 以下、本発明の実施の形態1を図について説明する。図1は本実施の形態による燃料電池で用いられる固体高分子型燃料電池単電池の一般的な構成を示す断面模式図、図2は実施の形態1による主積層部と副積層部を有する燃料電池の構成を示す模式図である。図1において、1はイオン伝導性の固体電解質膜であり、例えばポリパーフルオロスルホン酸膜が用いられる。2はガス拡散性を有するカソード（酸化剤極）、3はガス拡散性を有するアノード（燃料極）であり、これらには電気伝導性の多孔質材料、例えばカーボンペーパーが用いられる。4および5は触媒層（4：白金触媒、5：Pt・Ru触媒）であり、これら電解質膜1、電極2、3、および触媒層4、5で単電池10が構成されている。8および9はセパレータ板であり、電気伝導性でガスを通さない材料、例えばカーボン板が用いられる。6および7は、セパレータ板8、9と単電池10によって囲まれたガス流路である。図2において、11は燃料電池積層体、12は燃料電池主積層部、13は燃料電池副積層部、14は加湿部であり、1

5～17は集電板である。主積層部12には単電池10が50枚、副積層部13には単電池が3枚それぞれ積層され、空気および燃料は加湿部14から副積層部13、主積層部12の順に供給される。集電板15、16から主積層部12の電流を、集電板16、17から副積層部13の電流をそれぞれ取り出す。また、12aおよび13aはそれぞれ集電板15と16間および集電板16と17間に接続された負荷である。

【0016】次に、燃料として水素を供給した場合について説明する。加湿部14で加湿された空気および水素は、先ず副積層部13へ供給され、副積層部内の3枚の各セル（単電池）に配分され、前記式（1）および（2）の反応により発電を行った後、主積層部12に供給されて同様の反応により発電が行われる。

【0017】図3（a）および（b）はそれぞれ、発電を行ったときの各部の電圧および出力の変化を示すものである。図中、アは主積層部、イは副積層部の電圧および出力の変化を示すもので、ともに500mA/cm²の一定電流で運転を行ったときの変化を示す。2000時間の運転中で主積層部12の出力は変化しなかったが、副積層部13の出力が大きく低下することがわかった。そこで、集電板16と17の間の負荷13aを調節して副積層部13の電流値のみを途中から減少させたところ、図中、ウのように、電圧および出力ともに低下量を低減することができた。

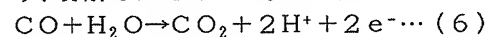
【0018】さらに、副積層部13を運転後に分析したところ、FeあるいはCr等の配管材料中の金属や、CaあるいはNa等の金属イオンが検出され、供給ガス中の不純物が電解質膜中に蓄積して抵抗が増大し、特性が低下していたことがわかった。そこで、副積層部13のみ、1500時間毎に中の単電池を入れ替えたところ、5000時間を経過しても主積層部12、副積層部13ともに特性の低下が見られず、高い特性を維持できるようになった。

【0019】以上のように本実施の形態1によれば、供給ガス中の不純物を副積層部13に蓄積させることで除去し、不純物が主積層部12に流入して特性が低下するのを防止している。しかも副積層部13では負荷を制御して不純物蓄積による出力の低下を抑制している。よって、燃料電池の発電効率の低下を抑制しながら供給ガス中の不純物による特性の低下を防止することができる。

【0020】実施の形態2。次に、実施の形態2について説明する。固体高分子型燃料電池単電池の構成および燃料電池積層体の構造は図1、2で示した実施の形態1と同一であり、ここでは燃料としてCOを1000ppm含有するメタノール改質模擬ガス（水素75%、二酸化炭素25%）を供給した。加湿部14で加湿された空気およびメタノール改質模擬ガスは、先ず副積層部13へ供給され、副積層部内の3枚の各セルに配分され、前記式（1）および（2）の反応により発電を行った後、

主積層部12に供給されて同様の反応により発電が行われる。

【0021】本実施の形態では副積層部13のアノード電位がCOの酸化電位を超えるように、副積層部13の負荷13aを制御して副積層部13の単電池一層（単セル）当たりの電圧が継続的に振動するようにしている。図4は主積層部12、副積層部13共に500mA/cm²の一定電流で発電を行ったときの電圧の経時変化（20秒）を示しており、図中、アが主積層部12での電圧変化、イが副積層部13での電圧変化を示す。副積層部13の電圧イは、3秒周期で、単セル当たり0.4Vの振幅（0.18～0.58V）で振動したが、主積層部12の電圧は単セル当たり0.6Vで振動せず、1000ppmという高いCO濃度の燃料を供給しても電圧の安定した直流電圧30Vを得ることができた。この時、副積層部13入口のCO濃度は1000ppmであったが、主積層部12の入口のCO濃度は100ppmに低下していた。これは、燃料中のCOは燃料極の触媒に吸着され、副積層部13の電圧が振動する際にアノード電位がCO酸化電位に達して下記式（6）の反応により、分解されたためであると考えられる。



この時、COは周囲の水分と反応して二酸化炭素と水素イオンになるが、水素イオンはカソード側に達して前記式（2）の燃料電池反応に利用できる。

【0022】このように、本実施の形態によれば、副積層部13において、COは水と反応して二酸化炭素と水素イオンになり、特開平7-105967号公報のように燃料中の水素を浪費することなく、さらにこの反応により水素イオンが得られて燃料電池反応に利用できる。よって、燃料電池の発電効率の低下を抑制しながら供給ガス中のCOによる特性の低下を防止することができる。

【0023】実施の形態3。本発明の実施の形態3について説明する。積層体の構造およびガス供給条件は実施の形態2の場合とほぼ同様であるが、この実施の形態では冷却水の配管（図示せず）を流れる水量を調節して、発電時の温度を主積層部12（詳しくは例えば積層体の中央部に位置するセパレータ板の温度）が80℃、副積層部13（同様にセパレータ板の温度）が60℃になるように調節している。

【0024】次に、動作について説明する。図5は主積層部、副積層部共に電流密度が500mA/cm²である一定電流で発電を行ったときの電圧の経時変化（20秒）を示しており、図中、アが主積層部での電圧変化、イが副積層部での電圧変化を示す。副積層部13の電圧イは、1.5秒周期で、単セル当たり0.4Vの振幅（0.1～0.5V）で振動したが、主積層部12の電圧は単セル当たり0.62Vで振動せず、安定した直流電圧31Vを得ることができた。この時、副積層部13

の入口のCO濃度は1000ppmであったが、主積層部12の入口のCO濃度は50ppmと主積層部12と副積層部13で温度を変えなかった実施の形態1と比較して大幅に低下している。一般にCOは温度が低い方が吸着しやすく、燃料中のCOが温度の低い副積層部13で多く吸着し、電圧が振動する際に分解されるCOの分解効率が增大したためとわかった。なお、主積層部12および副積層部13の温度は電解質膜や触媒の種類等によって決められるが、主積層部12を発電効率の最も高い温度に設定し、副積層部13の温度をそれより低くするとよい。

【0025】実施の形態4。以下、本発明の実施の形態4について説明する。本実施の形態は例えば図2で示した燃料電池の前段にCO選択酸化部を有する改質器を備えた燃料電池システムに関するものである。負荷が変動したりすると、改質器内の温度変化等により改質器出口のCO濃度が変化するが、本実施の形態では、このCO濃度の変化に応じてCO選択酸化部に供給する空気量を最適値に制御することにより、水素の浪費を防止しながらCO濃度の変動を抑制している。

【0026】図6は本発明の実施の形態4によるCO選択酸化器を有するメタノール改質器を備えた燃料電池システムの構成を示すブロック図である。図において、31はメタノール改質器であり、気化部31a、触媒燃焼部31b、改質部31c、およびCO選択酸化部31dを有している。32はメタノールタンク、33は水タンク、34a～cはポンプ、41は空気ブローアである。また、51は後出の図7の相關図をテーブルとして保持し、副積層部13の電圧の振動数や温度からCO濃度を推算する演算部、52は演算部51の演算結果に基づいて改質器31のCO選択酸化部31dへの空気供給量を制御する制御部であり、これら演算部51および制御部52はマイクロコンピュータで構成されている。なお、燃料電池積層体11の構成は実施の形態1と同一である。

【0027】改質器31では以下の反応が生じている。ポンプ34a、bで送られた水とメタノールが気化部31aで蒸発し、改質部31cに送られて前記式(3)の反応により水素と二酸化炭素が生じるが、同時に前記式(4)のシフト反応で1～2%のCOが生じるので、CO選択酸化部31dで空気ブローア41から微量の空気を混入してCOを選択的に酸化除去し、CO濃度を1000ppm前後に低減してから燃料電池11に供給する。なお、触媒燃焼部31bでは、燃料電池11の燃料排ガスと空気を触媒燃焼により反応させ、気化部31aおよび改質部31cに必要な熱を供給している。そのため、負荷の変動が生じると、熱バランスが崩れて温度が変化することがある。

【0028】図7は、500mA/cm²の一定電流で発電した時の副積層部13における燃料中のCO濃度と

電圧の振動数の関係を示すものであり、Aが80℃の時、Iが60℃の時である。図より、電圧の振動数はCO濃度が高いほど、また運転温度が低いほど大きくなることがわかる。そして、運転温度と振動数が分かれば、供給されたCO濃度が推定できることがわかる。なお、図7の関係は電流によっても異なる。また、図8は改質器のCO選択酸化部31dにおける、空気混入量とCO濃度の関係を示すものであり、図より、空気混入量を増大させるとCO濃度を低下させることができるが、空気量を過剰に入れても、水素を消費するのみであり、空気混入量を燃料の状態に応じて最適値にする必要があることがわかる。

【0029】図9は本発明の実施の形態4に係り、改質器31出口のCO濃度の変動を抑制するためにCO選択酸化部31dへ供給する空気量を制御するフローチャートであり、この処理は演算部51で行われる。通常、改質器31のCO選択酸化部の空気量は燃料の流量に応じて調節するが、改質器31内の温度変化等により改質器31出口のCO濃度が変化することがある。そこで、本実施の形態では、燃料流量だけでなく、改質器31出口のCO濃度すなわち燃料電池11に供給されるCO濃度も考慮してCO選択酸化部31dへの空気供給量を以下のステップで制御する。

ステップ1：燃料電池11に供給すべき燃料のCO濃度Cs及び許容幅ΔCを設定する。本実施の形態では、設定値Csを50ppm、許容幅ΔCを25ppmとした。これは、燃料電池の特性が低下しない一酸化炭素濃度の上限値およびCO選択酸化部31dでの水素消費量が極端に大きくならない選択酸化部でのCO除去効果および制御精度から割り出したが、機器の特性に応じて適宜変更可能である。

ステップ2：副積層部13の電圧振動数f、副積層部13の運転温度T、副積層部13の電流Iを測定する。

ステップ3：演算部51で上記パラメータすなわち電圧振動数f、運転温度T、電流Iから図7をもとに燃料電池への供給燃料中のCO濃度Cxを推算する。

ステップ4：推算したCO濃度Cxと許容値Cs+ΔCを比較し、許容値Cs+ΔCを超えた場合は燃料電池の特性が低下するのを防ぐためステップ6へ進み、超えなかった場合は次のステップ5へと進む。

ステップ5：推算したCO濃度Cxと下限値Cs-ΔCを比較し、下限値Cs-ΔC未満の場合はCO選択酸化部31dでの過剰な水素消費を抑制するためステップ7へ進み、下限値以上の場合はステップ2へ戻る。

ステップ6：制御部52によりCO選択酸化部31dへの空気供給量を増加させる。

ステップ7：制御部52によりCO選択酸化部31dへの空気供給量を減少させる。

【0030】前述のように、負荷が変動したりすると、改質器31内の温度変化等により改質器31出口のCO

濃度が変化する。これにより燃料電池発電部11に供給される燃料のCO濃度が変化するが、その変化が、補正制御を行う前は、設定値50ppmに対してプラス側400%(250ppm)、マイナス側80%(10ppm)と大きく変動していたのが、本実施の形態による補正制御を行うことによってCO濃度の変動がプラス側100%(100ppm)以内、マイナス側50%(25ppm)以内にそれぞれ抑えることができた。これにより、セル電圧が安定して発電効率が向上するとともに、余分な燃料消費を抑えることで、システム効率が向上した。

【0031】なお、上記実施の形態では供給空気量を制御したが、CO選択除去部31dの温度を制御する、すなわちCO濃度が高い場合は温度を下げ、CO濃度が低い場合は温度を上げることによって、同様に燃料電池に供給する燃料中のCO濃度の変化を抑制することができた。さらに、供給空気量と温度の両方を制御してもよい。また、上記実施の形態では副積層部13の電圧振動数 f 、運転温度 T 、電流 I から図7をもとに燃料電池への供給燃料中のCO濃度 C_x を推算したが、必ずしも電圧振動数 f 、運転温度 T 、電流 I をすべて測定しなくてもよく、例えば運転温度は測定しなくてもよい。すなわち、副積層部13と主積層部12は一定幅で同じような変動をしており、その温度によって許容CO濃度も変化する。したがって、実際のCO濃度は分からなくても、主積層部12に適したCO濃度調整には支障はない。

【0032】実施の形態5。次に、本発明の実施の形態5による燃料電池システムについて説明する。システムの全体構成は図6で示したものと同様である。図10は本発明の実施の形態5に係り、改質器出口のCO濃度を一定に保つためにCO選択酸化部へ供給する空気量を補正制御するフローチャートである。本実施の形態では、燃料電池11に供給されるCO濃度の変化を予測してCO選択酸化部31dへの空気供給流量を以下のステップで最適に制御する。

ステップ11：燃料電池11に供給すべき燃料のCO濃度 C_s 及び許容幅 ΔC を設定する。本実施の形態では、設定値 C_s を50ppm、許容幅 ΔC を15ppmとした。このように許容幅を狭くできたのは、上述の実施の形態4による制御と比べて先行制御であるので制御精度が向上したためであり、この許容幅は機器の特性に応じて変更可能である。

ステップ12：時間 $t = t_i$ における副積層部13の電圧振動数 f_i 、副積層部13の運転温度 T 、電流 I_i を測定する。

ステップ13：副積層部13の次の瞬間 $t = t_i + \Delta t$ （本実施の形態では0.3秒後）における電圧振動数 f_{i+1} 、電流 I_{i+1} を測定する。なお、温度 T_{i+1} は瞬間的には変化しないので測定しなかった。

ステップ14：演算部51で上記パラメータすなわち副

積層部13の電圧振動数 f_i 、 f_{i+1} 、運転温度 T 、電流 I_i 、 I_{i+1} から図7の関係をを用いて燃料電池への供給燃料中の $t = t_i$ から $t = t_i + \Delta t$ の間のCO濃度の変化量を推算し、所定時間後（本実施の形態では1.5秒後）のCO濃度の変化量 ΔC_x を予測する。なお、ここでの時間設定は、CO選択酸化部31dへ供給する空気量を変化させてから、供給されるガスのCO濃度に変化が現れる時間および許容幅に依存するのでシステム構成により適宜変更可能である。

ステップ15：ステップ14で予測された所定時間

（1.5秒）後のCO濃度の変化量 ΔC_x と許容幅 ΔC を比較し、変化量 ΔC_x が許容幅 ΔC を越えた場合はステップ16へ進み、越えなかった場合はステップ12に戻る。

ステップ16：ステップ14で予測された1.5秒後のCO濃度の変化量に応じて空気供給補正量を計算する。

ステップ17：ステップ16で得られた空気供給補正量に応じて空気供給量を補正する。すなわち、許容幅 ΔC を越えてCO濃度が大きくなる場合は、燃料電池の特性が低下するのを防ぐためCO選択酸化部31dへの空気供給量を増加する。また、許容幅 ΔC を越えてCO濃度が小さくなる場合は、CO選択酸化部31dでの過剰な水素消費を抑制するためCO選択酸化部31dへの空気供給量を減少させる。

【0033】以上のように、本実施の形態では副積層部13における0.3秒間における電圧の振動数の変化より、所定時間（1.5秒）後のCO濃度の変化を予測し、CO濃度が変化する前に供給空気量の制御を行うことで、CO濃度をプラスマイナス30%以内（ 50 ± 15 ppm）に制御することができた。これにより、セル電圧が安定して発電効率が実施の形態4よりさらに向上するとともに、余分な燃料消費を抑えることができ、システム効率が格段に向上した。

【0034】なお、上記実施の形態では供給空気量を制御したが、改質器31の温度を制御してもよく、さらに、供給空気量と温度の両方を制御してもよい。また、上記実施の形態では所定時間後のCO濃度の変化量 ΔC_x を予測したが、所定時間後のCO濃度を予測してもよく、この場合は実施の形態4で説明した図9のステップ3～7により制御できる。また、上記実施の形態では副積層部13の電圧振動数 f 、運転温度 T 、電流 I から図7をもとに燃料電池への供給燃料中のCO濃度の変化量 ΔC_x を予測したが、必ずしも電圧振動数 f 、運転温度 T 、電流 I をすべて測定しなくてもよく、例えば運転温度は測定しなくてもよい。すなわち、副積層部13と主積層部12は一定幅で同じような変動をしており、その温度によって許容CO濃度も変化する。したがって、実際のCO濃度は分からなくても、主積層部12に適したCO濃度調整には支障はない。

【0035】

【発明の効果】以上のように本発明の第1の構成によれば、イオン伝導性の電解質膜の両面にガス拡散性を有する電極を配した単電池と、該単電池の一方の極に燃料を他方の極に酸化剤ガスを供給するガスセパレータとを順次積層した燃料電池主積層部、および上記単電池とセパレータの積層数が上記主積層部より少なく、かつ上記主積層部から電流経路が独立した副積層部を有し、燃料および酸化剤ガスを上記副積層部を通してから上記主積層部に供給するようにしたものにおいて、上記副積層部の負荷を制御するので、燃料電池の発電効率の低下を抑制しながら触媒の被毒等による特性の低下を防止できる。

【0036】本発明の第2の構成によれば、上記第1の構成に加えて、副積層部の燃料極電位がCOの酸化電位を超えるように副積層部の負荷を制御して副積層部の単電池一層当たりの電圧が継続的に振動するようにしたので、副積層部で水素の浪費を抑制しながら燃料中のCOを除去でき、燃料電池の発電効率の低下を抑制しながら供給ガス中のCOによる特性の低下を防止することができる。

【0037】本発明の第3の構成によれば、上記第2の構成に加えて、副積層部の温度を主積層部の温度よりも低くしたので、副積層部でのCO除去率がより上昇する。

【0038】本発明の第4の構成によれば、上記第2または3の構成による固体高分子型燃料電池の前段に、炭化水素を水素を主成分とする燃料に改質する改質部と空気が供給されることにより燃料中のCOを酸化するCO選択酸化部とを有する改質器を備えた固体高分子型燃料電池システムにおいて、副積層部の電流、副積層部の温度および副積層部の単電池一層当たりの電圧振動数の少なくとも一方から上記副積層部に供給される燃料中のCO濃度を推定し、該CO濃度に応じて上記CO選択酸化部に供給する空気量および選択酸化部の温度の少なくとも一方を制御するので、改質器出口のCO濃度を正確に把握し、適正なCO選択酸化により副積層部に供給されるCO濃度の変動を抑制でき、セル電圧が安定して発電効率を向上できるとともに、余分な燃料消費を抑えることができ、システム効率を向上できる。

【0039】本発明の第5の構成によれば、上記第2または3の構成による固体高分子型燃料電池の前段に、炭化水素を水素を主成分とする燃料に改質する改質部と空気が供給されることにより燃料中のCOを酸化するCO選択酸化部とを有する改質器を備えた固体高分子型燃料電池システムにおいて、副積層部の単電池一層当たりの

電圧振動数および副積層部の電流の変化並びに副積層部の温度から所定時間後に上記副積層部に供給される燃料中のCO濃度の変化を予測し、該CO濃度の変化に応じて上記CO選択酸化部に供給する空気量および選択酸化部の温度の少なくとも一方を制御するので、改質器出口のCO濃度の変化を正確に把握し、適正なCO選択酸化により副積層部に供給されるCO濃度の変動を抑制でき、セル電圧が安定して発電効率を向上できるとともに、余分な燃料消費を抑えることができ、システム効率を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係る単電池の構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の実施の形態1による燃料電池積層体の構成を模式的に示す図である。

【図3】 本発明の実施の形態1による燃料電池積層体の各特性の経時変化を示す図であり、(a)が電圧、(b)が出力変化を示す。

【図4】 本発明の実施の形態2による燃料電池の各積層部での単セル当たりの電圧変化を示す図である。

【図5】 本発明の実施の形態3による燃料電池の各積層部での単セル当たりの電圧変化を示す図である。

【図6】 本発明の実施の形態4による燃料電池システムの構成を示す図である。

【図7】 本発明の実施の形態4に係わり燃料中のCO濃度と電圧振動数の関係を示す図である。

【図8】 本発明の実施の形態4に係わりCO選択酸化部に供給する空気量と出口CO濃度の関係を示す図である。

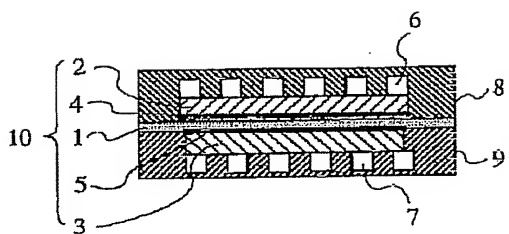
【図9】 本発明の実施の形態4に係る制御動作を説明するためのフローチャートである。

【図10】 本発明の実施の形態5に係る制御動作を説明するためのフローチャートである。

【符号の説明】

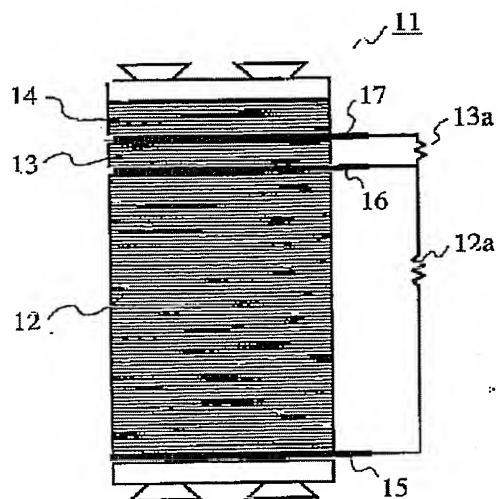
1 電解質膜、2 カソード、3 アノード、4、5 触媒層、6、7 ガス流路、10 単電池、11 燃料電池積層体、12 主積層部、13 副積層部、12a、13a 負荷、14 加湿部、15~17 集電板、31 メタノール改質器、31a 気化部、31b 触媒燃焼部、31c 改質部、31d CO選択酸化部、32 メタノールタンク、33 水タンク、34a~c ポンプ、41 空気ブロア、51 演算部、52 制御部。

【図1】



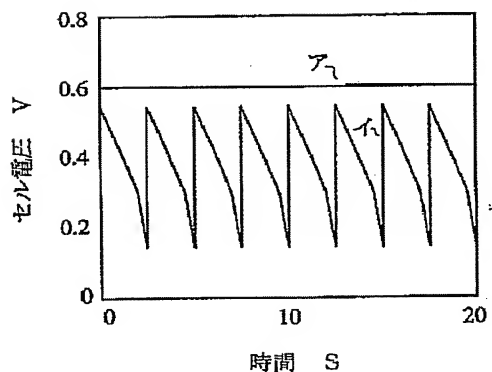
- 1 : 電解質膜
- 2 : 酸化剤極
- 3 : 燃料極
- 4, 5 : 触媒
- 6, 7 : ガス流路
- 8, 9 : セパレータ板
- 10 : 単電池

【図2】

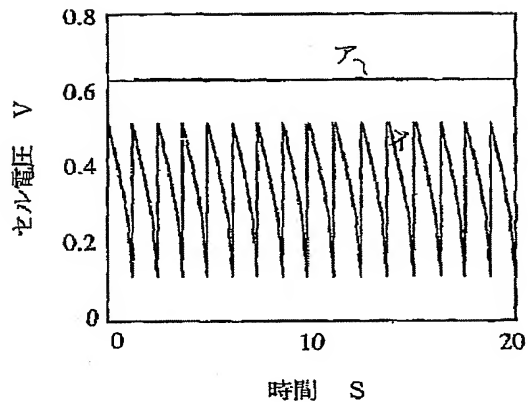


- 11 : 燃料電池積層体
- 12 : 主積層部
- 13 : 副積層部
- 12a, 13a : 負荷
- 14 : 加湿部
- 15 ~ 17 : 集電板

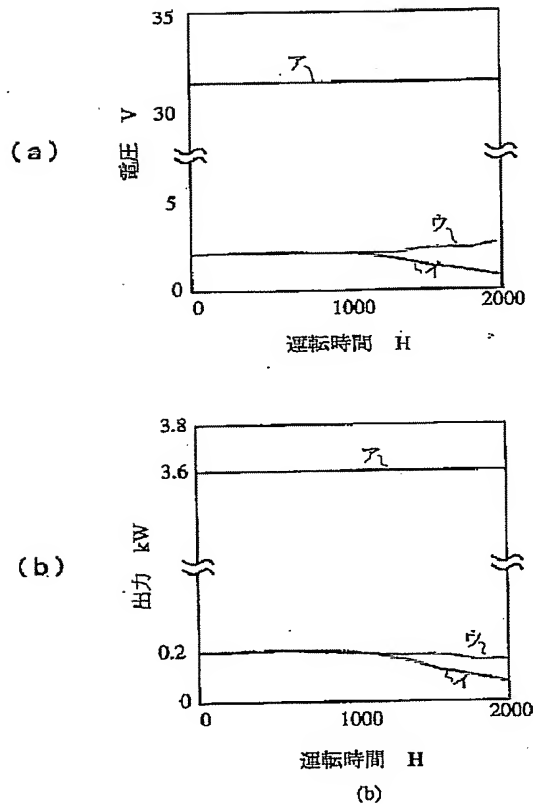
【図4】



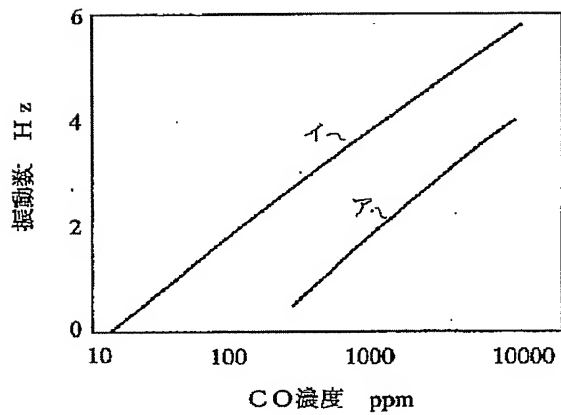
【図5】



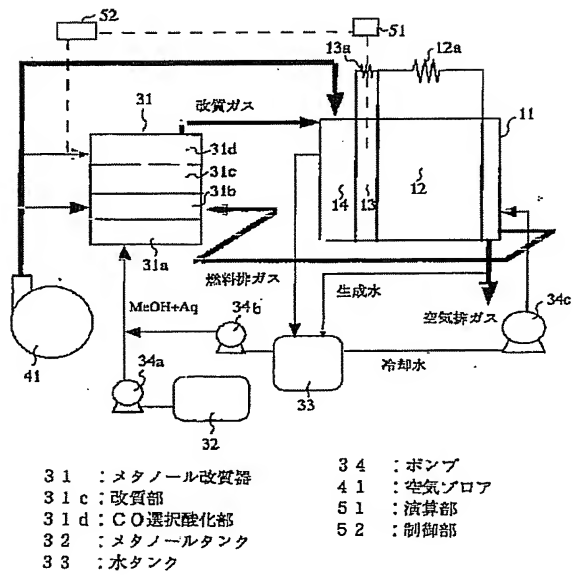
【図3】



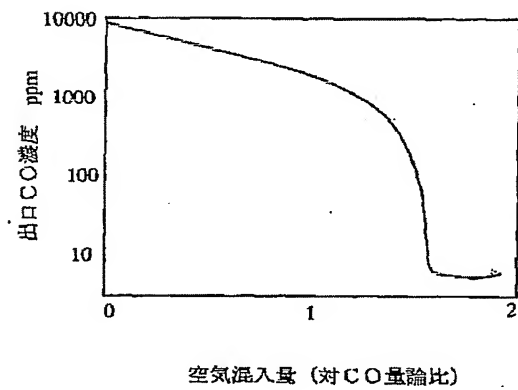
【図7】



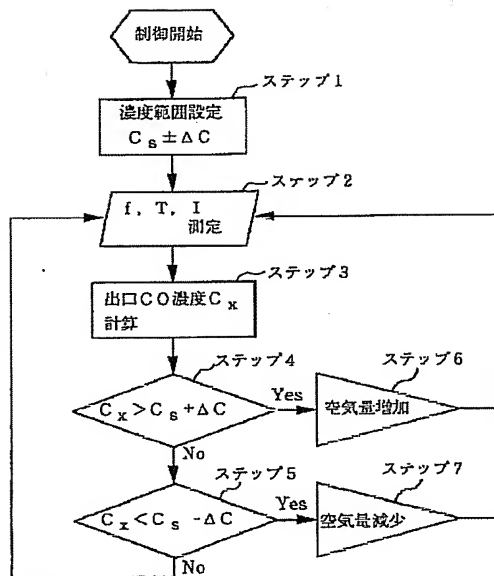
【図6】



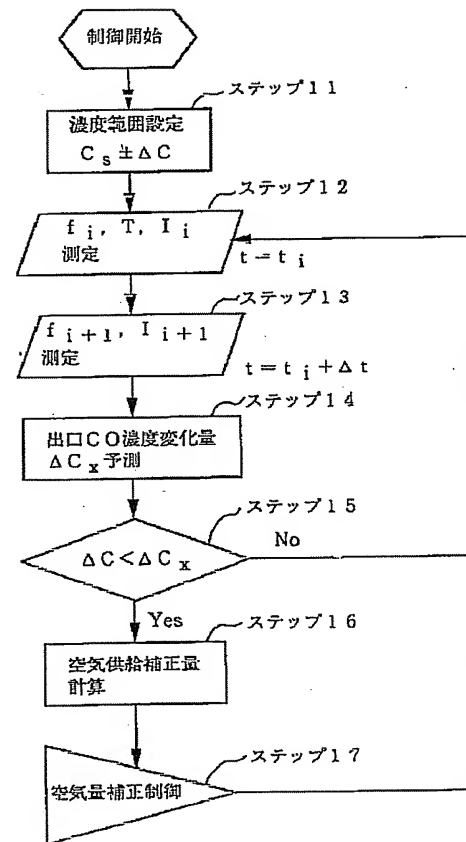
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 光田 憲朗
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA02 AA06 CC03 CV08 CX09
HH00 HH06 HH08
5H027 AA02 AA06 BA01 BA05 BA16
BA17 CC03 CC06 KK22 KK31
KK46 KK48 KK52 KK54 KK56
MM03 MM12